

Q 57601  
09/732,712

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2000年11月14日

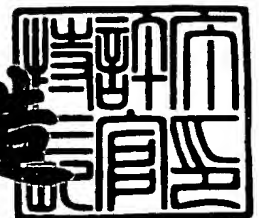
出 願 番 号  
Application Number: 特願2000-346044

出 願 人  
Applicant (s): 昭和電工株式会社

2000年12月22日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3105696

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H120279

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 21/35

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社  
川崎生産・技術統括部内

    【氏名】 伊藤 泰蔵

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社内

    【氏名】 林田 英樹

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社  
川崎生産・技術統括部内

    【氏名】 小菅 靖浩

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社  
川崎生産・技術統括部内

    【氏名】 石垣 文靖

【特許出願人】

    【識別番号】 000002004

    【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

    【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100094237

    【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

    【氏名又は名称】 矢口 平

【先の出願に基づく優先権主張】

    【出願番号】 平成11年特許願第351585号

【出願日】 平成11年12月10日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010227

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0012033

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アンモニア中の水分濃度の測定方法、測定装置、水分が低減されたアンモニアの製造方法およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アンモニア中の水分濃度を赤外分光法を用いて測定する方法において、測定波数として $4000\text{cm}^{-1}\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 、 $3100\text{cm}^{-1}\sim 2600\text{cm}^{-1}$ または $2400\text{cm}^{-1}\sim 1900\text{cm}^{-1}$ の範囲にある波数を用いることを特徴とするアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 2】 前記測定波数が、3600、3609、3612、3619、3629、3634、3649、3656、3670、3675、3688、3691、3701、3709、3712、3719、3722、3727、3732、3736、3741、3744、3749、3752、3756、3759、3766、3770、3779、3785、3796、3801、3807、3816、3821、3826、3831、3835、3837、3840、3843、3854、3862、3865、3870、3874、3880、3885、3891、3894、3899、3902および $3904\text{cm}^{-1}$ (変動幅 $\pm 1\text{cm}^{-1}$ )からなる群より選ばれる 1 種以上である請求項 1 に記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 3】 前記測定波数が、3801、3807、3816、3821、3837および $3854\text{cm}^{-1}$ (変動幅 $\pm 1\text{cm}^{-1}$ )からなる群より選ばれる 1 種以上である請求項 1 または 2 に記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 4】 前記アンモニアが液化アンモニアを気化させたものである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 5】 前記アンモニア中の水分濃度が 1 0 p p m 以下である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 6】 前記アンモニア中の水分濃度が 1 p p m 以下である請求項 5 に記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 7】 前記アンモニア中の水分濃度が 0 . 1 p p m 以下である請求項 5 または 6 に記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 8】 アンモニアガスを多重反射長光路セルに導入する請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 9】 アンモニアガスを前記多重反射長光路セルに 0 . 1 ～ 5 L /

min の流量で導入する請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 1 0】 赤外光路長を 1 ～ 4 0 m になるように多重反射させる請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 1 1】 水分濃度が 1 0 p p m 以下である液化アンモニアの気相部を参照ガスとして用いる請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 1 2】 赤外分光器、長光路ガスセル、流量調整器および気化器を備え、気化器で気化したアンモニアガスを流量調整器に送り、流量調整器からアンモニアガスを一定の流速で長光路ガスセルに導入し、赤外分光器により長光路ガスセル中のアンモニアの水分を測定する赤外測定装置。

【請求項 1 3】 前記長光路ガスセルの容量が 0. 1 ～ 5 L である請求項 1 2 に記載の赤外測定装置。

【請求項 1 4】 前記流量調整器により長光路ガスセルに導入するアンモニアガスの流量が、 0. 1 ～ 5 L / m i n である請求項 1 2 または 1 3 に記載の赤外測定装置。

【請求項 1 5】 次の 2 つの工程を含むことを特徴とする水分含有量が低減されたアンモニアの製造方法。

( 1 ) 粗アンモニアを蒸留する工程

( 2 ) 請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の測定方法を用いてアンモニア中の水分濃度を測定する工程

【請求項 1 6】 次の 2 つの工程を含むことを特徴とする水分含有量が低減されたアンモニアの製造方法。

( 1 ) 粗アンモニアを、金属、金属酸化物およびゼオライトからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の精製剤と接触させて精製する工程

( 2 ) 請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の測定方法を用いてアンモニア中の水分濃度を測定する工程

【請求項 1 7】 水分含有量が 1 p p m 以下である請求項 1 5 または 1 6 に記載のアンモニアの製造方法。

【請求項 1 8】 水分含有量が 0. 1 p p m 以下である請求項 1 7 に記載のアンモニアの製造方法。

【請求項 1 9】 水分含有量が 1 p p m 以下である水分含有量が低減されたアンモニア。

【請求項 2 0】 水分含有量が 0. 1 p p m 以下である請求項 1 9 に記載の水分含有量が低減されたアンモニア。

【請求項 2 1】 請求項 1 5 ～ 1 8 のいずれかに記載の製造方法により得られる水分含有量が低減されたアンモニアを用いて製造された半導体窒化膜。

【請求項 2 2】 請求項 1 5 ～ 1 8 のいずれかに記載の製造方法により得られる水分含有量が低減されたアンモニアを用いて製造された III-V 族化合物半導体。

【請求項 2 3】 III-V 族化合物半導体が  $\text{GaN}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $\text{GaN}_p\text{As}_{1-p}$ 、 $\text{GaN}_p\text{As}_q\text{P}_{1-p-q}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_p\text{As}_{1-p}$ （ただし、 $x, y, p, q$  はそれぞれ  $0 < x, y, p, q < 1$  を満たす数）である請求項 2 2 に記載の III-V 族化合物半導体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はアンモニア中の水分濃度、特に半導体製造用、例えば  $\text{GaN}$  系化合物半導体を製造するための原料に用いられる高純度アンモニア中の微量水分濃度を赤外分光法を用いて測定する方法、赤外測定装置、水分含有量が低減されたアンモニアの製造方法、水分含有量が低減されたアンモニアおよびそのアンモニアを用いて製造された半導体窒化膜ならびに III-V 族化合物半導体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

半導体製造用原料ガスの水分はデバイスの特性に大きく影響することが知られており、特に青色発光素子のひとつである  $\text{GaN}$  結晶の製造には低水分濃度のアンモニアが必要である。従来からアンモニア中の水分濃度を測定する方法は種々提案されており、特にアンモニア中の低濃度水分を測定する方法として（1）ガ

スクロマトグラフ法（GC法）、（2）熱分解露点法、（3）レーザー分光法、（4）赤外分光法が知られている。

## 【 0 0 0 3 】

特開平 9 - 1 4 2 8 3 3 号公報には、アンモニア中の水分を反応剤であるカルシウムカーバイドと反応させ、発生するアセチレンをGC法で検出する方法が記載されている。この方法では、水分以外に、反応するカルシウムカーバイド中の有機不純物も検出されるため、高純度で安定化されたカルシウムカーバイドが必要であるが、現状では入手困難という問題がある。またGC法では、サンプル供給のための切り替えコックやアンモニアを検出器に入る前に除去するためのバックフラッシュ用コックがあり、配管内面の水分吸着が大きくなり、数ppm以下の分析は精度が低下して実用的ではない。

## 【 0 0 0 4 】

SEMIスタンダード（SEMI C 3、1 2 - 9 4）あるいは特開平 8 - 2 0 1 3 7 0 号公報には、熱分解露点法が記載されている。熱分解露点法は、アンモニアを、1 0 0 0℃近傍の高温下でNi触媒あるいは貴金属触媒により窒素と水素に分解させ、露点計により水分を測定する方法である。この方法ではガス中の酸素が水素と反応して水分を生成するため、水分量を過大に計測するおそれがある。酸素は原料ガス中に含まれているばかりでなく、高温にさらされている触媒、配管材の酸化物の水素還元によっても水分が生成する。このため1ppm以下の水分を測定する場合には精度の信頼性が低下する。また可燃性であるアンモニアを1 0 0 0℃以上の高温にすることは危険であり、大がかりな安全設備が必要となるため簡便な方法とはいえない。

## 【 0 0 0 5 】

第五回半導体製造国際シンポジウム（1 9 9 6、UCS／IEEE／SEMI I 共催）の予稿集（3 2 1 ページ）にはレーザー分光法が記載されている。レーザー分光法は、近赤外領域の水分吸収を計測するうえで、水分がアンモニアの吸収域の近傍に存在するため波長の高分解能が必要であるが、現状ではガス分子間の相互作用により分離できない。このため、水分が無視できるほど少ないアンモニアガスを参照ガスとして必要とするが、これまで参照ガスとして用いることが

できる水分が少ない高純度アンモニアを簡便に用意することができなかった。

【0 0 0 6】

赤外分光法はアンモニアの吸収帯が広いため、特に1 0 0 p p m以下の水分濃度を測定する場合には、弱いアンモニアの吸収でも水の吸収の近傍に存在する場合が多いため、アンモニアと水分の吸収との分離が難しいという問題があった。また赤外分光法では、前記レーザー分光法と同様、水分が無視できるほど少ないアンモニアガスを参照ガスとして必要とするが、これまで入手困難であった。

以上のように、従来知られているアンモニア中の水分濃度を測定する方法では、特にアンモニア中の低濃度水分を測定する場合には種々問題があり、更なる改善が望まれていた。

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような背景の下になされたものであって、本発明が解決しようとする課題は、アンモニア中の水分濃度を測定する方法において、特にアンモニア中の低濃度水分を測定できる赤外分光法を用いた測定方法、赤外測定装置、水分含有量が低減されたアンモニアの製造方法、水分含有量が低減されたアンモニアおよびそのアンモニアを用いて製造された半導体窒化膜ならびにIII-V族化合物半導体を提供することにある。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、アンモニア中の水分濃度を赤外分光法を用いて測定する方法において、先ず、水分濃度が1 0 p p m以下である液化アンモニアの気相部の水分が極めて少なく、参照ガスとして用いることができることを見出した。さらに、アンモニアガスを一定の流量で多重反射長光路セルに導入し、アンモニアと水分の赤外吸収が重ならない波数で測定する方法と液化アンモニアを気化する気化器と流量調整器を備えた赤外測定装置を用いれば前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は以下の(1)～(23)に示されるアンモニア中の水分濃度を赤外分光法を用いて測定する方法、赤外測定装置、水分含有量が低減されたアンモニアの



製造方法、水分含有量が低減されたアンモニアおよびそのアンモニアを用いて製造された半導体窒化膜ならびにIII-V族化合物半導体に関する。

【 0 0 0 9 】

(1) アンモニア中の水分濃度を赤外分光法を用いて測定する方法において、測定波数として $4000\text{cm}^{-1}\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 、 $3100\text{cm}^{-1}\sim 2600\text{cm}^{-1}$ または $2400\text{cm}^{-1}\sim 1900\text{cm}^{-1}$ の範囲にある波数を用いることを特徴とするアンモニア中の水分濃度の測定方法。

(2) 前記測定波数が、3600、3609、3612、3619、3629、3634、3649、3656、3670、3675、3688、3691、3701、3709、3712、3719、3722、3727、3732、3736、3741、3744、3749、3752、3756、3759、3766、3770、3779、3785、3796、3801、3807、3816、3821、3826、3831、3835、3837、3840、3843、3854、3862、3865、3870、3874、3880、3885、3891、3894、3899、3902および $3904\text{cm}^{-1}$ (変動幅 $\pm 1\text{cm}^{-1}$ )からなる群より選ばれる1種以上である上記(1)に記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

(3) 前記測定波数が、3801、3807、3816、3821、3837および $3854\text{cm}^{-1}$ (変動幅 $\pm 1\text{cm}^{-1}$ )からなる群より選ばれる1種以上である上記(1)または(2)に記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

(4) 前記アンモニアが液化アンモニアを気化させたものである上記(1)～(3)のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

(5) 前記アンモニア中の水分濃度が10ppm以下である上記(1)～(4)のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【 0 0 1 0 】

(6) 前記アンモニア中の水分濃度が1ppm以下である上記(5)に記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

(7) 前記アンモニア中の水分濃度が0.1ppm以下である上記(5)または(6)に記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

(8) アンモニアガスを多重反射長光路セルに導入する上記(1)～(7)のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

(9) アンモニアガスを前記多重反射長光路セルに0.1～5L/minの流量

で導入する上記（１）～（８）のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

（１０）赤外光路長を１～４０ｍになるように多重反射させる上記（１）～（９）のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【 0 0 1 1 】

（１１）水分濃度が１０ｐｐｍ以下である液化アンモニアの気相部を参照ガスとして用いる上記（１）～（１０）のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

（１２）赤外分光器、長光路ガスセル、流量調整器および気化器を備え、気化器で気化したアンモニアガスを流量調整器に送り、流量調整器からアンモニアガスを一定の流速で長光路ガスセルに導入し、赤外分光器により長光路ガスセル中のアンモニアの水分を測定する赤外測定装置。

（１３）前記長光路ガスセルの容量が０．１～５Ｌである上記（１２）に記載の赤外測定装置。

（１４）前記流量調整器により長光路ガスセルに導入するアンモニアガスの流量が、０．１～５Ｌ／ｍｉｎである上記（１２）または（１３）に記載の赤外測定装置。

（１５）次の２つの工程を含むことを特徴とする水分含有量が低減されたアンモニアの製造方法。

（１）粗アンモニアを蒸留する工程

（２）上記（１）～（１１）のいずれかに記載の測定方法を用いてアンモニア中の水分濃度を測定する工程

【 0 0 1 2 】

（１６）次の２つの工程を含むことを特徴とする水分含有量が低減されたアンモニアの製造方法。

（１）粗アンモニアを、金属、金属酸化物およびゼオライトからなる群から選ばれる少なくとも１種の精製剤と接触させて精製する工程

（２）上記（１）～（１１）のいずれかに記載の測定方法を用いてアンモニア中の水分濃度を測定する工程

(17) 水分含有量が 1 p p m 以下である上記 (15) または (16) に記載のアンモニアの製造方法。

(18) 水分含有量が 0. 1 p p m 以下である上記 (17) に記載のアンモニアの製造方法。

(19) 水分含有量が 1 p p m 以下である水分含有量が低減されたアンモニア。

(20) 水分含有量が 0. 1 p p m 以下である上記 (19) に記載の水分含有量が低減されたアンモニア。

【0013】

(21) 上記 (15) ~ (18) のいずれかに記載の製造方法により得られる水分含有量が低減されたアンモニアを用いて製造された半導体窒化膜。

(22) 上記 (15) ~ (18) のいずれかに記載の製造方法により得られる水分含有量が低減されたアンモニアを用いて製造された III-V 族化合物半導体。

(23) III-V 族化合物半導体が  $\text{GaN}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $\text{GaN}_p\text{As}_{1-p}$ 、 $\text{GaN}_p\text{As}_q\text{P}_{1-p-q}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_p\text{As}_{1-p}$  (ただし、 $x, y, p, q$  はそれぞれ  $0 < x, y, p, q < 1$  を満たす数) である上記 (22) に記載の III-V 族化合物半導体。

【0014】

すなわち、本発明は、「水分濃度が 10 p p m 以下である液化アンモニアの気相部を参照ガスとして用い、アンモニアを一定の流量で多重反射長光路セルに導入し、アンモニアと水分の赤外吸収が重ならない波数で水分の赤外吸収強度を測定してアンモニア中の水分濃度を測定する方法」、「温度制御可能な気化器と一定流量のガスをガスセルに導入する流量調整器を備え、ガスと液の両方のアンモニア中の水分を測定できる赤外測定装置」、「粗アンモニアを精製する工程と前記の測定方法を用いて水分濃度を測定する工程を含む水分含有量が低減されたアンモニアの製造方法」、「水分含有量が 1 p p m 以下である水分含有量が低減されたアンモニア」及び「前記の水分含有量が低減されたアンモニアを用いて製造された半導体窒化膜および III-V 族化合物半導体」である。

【0015】

【発明の実施の形態】

前述したように、赤外分光法でアンモニア中の水分を測定する場合、水分が無視できるほど少ないアンモニアガスを参照ガスとして必要とする。そこで、本発明者らはこの目的を達成するため、液化アンモニアの気相と液相に分配される水分の気液分配係数を測定したところ、気相濃度／液相濃度＝0.1～0.01であり、極めて小さい値であることが判明した。これまで水分が10ppm以下の濃度領域での液化アンモニアの気液分配係数を報告しているものはなかったが、この結果から液相水分濃度が極めて低いアンモニアの気相部は、水分がほとんど無視できるほど少ないアンモニアガスであり、本発明の赤外分光法において参照ガスとして用いることができることが分かった。

## 【0016】

このとき水分濃度を求めるために使用する検量線は、前記の水分濃度の極めて低いアンモニアガスと水分濃度が0.5～2ppmの窒素をそれぞれ50%ずつ混合し、 $4000\text{cm}^{-1}$ ～ $3500\text{cm}^{-1}$ 、 $3100\text{cm}^{-1}$ ～ $2600\text{cm}^{-1}$ または $2400\text{cm}^{-1}$ ～ $1900\text{cm}^{-1}$ の範囲から選ばれる測定波数での赤外吸収強度と水分濃度との相関を求め、検量線とした。ここで簡便的にアンモニアガスの水分濃度を求めるために、窒素100%ガスの水分濃度検量線から求めた値を補正換算してもよい。

## 【0017】

測定波数は、アンモニアの赤外吸収波数と水分の赤外吸収波数を詳細に調べたところ、 $4000\text{cm}^{-1}$ ～ $3500\text{cm}^{-1}$ 、 $3100\text{cm}^{-1}$ ～ $2600\text{cm}^{-1}$ または $2400\text{cm}^{-1}$ ～ $1900\text{cm}^{-1}$ の範囲にアンモニアの影響が小さい、赤外吸収が重ならない水分の赤外吸収波数があることが分かり、これらの範囲にある波数の1つ以上を用いて赤外吸収強度を測定する。特に波数が、3600、3609、3612、3619、3629、3634、3649、3656、3670、3675、3688、3691、3701、3709、3712、3719、3722、3727、3732、3736、3741、3744、3749、3752、3756、3759、3766、3770、3779、3785、3796、3801、3807、3816、3821、3826、3831、3835、3837、3840、3843、3854、3862、3865、3870、3874、3880、3885、3891、3894、3899、3902および $3904\text{cm}^{-1}$ (変動幅 $\pm 1\text{cm}^{-1}$ )からなる群より選ばれる1種以上であることがよく、好ましくは、3801、3807、3816、3821、3837および $3854\text{cm}^{-1}$ (変動幅 $\pm 1\text{cm}^{-1}$ )からなる群より選ばれる1種以上であることがよい。

## 【 0 0 1 8 】

アンモニアガスは、多重反射長光路セルに導入して赤外吸収強度を測定する。本発明の赤外測定装置では、気化装置を有するため、液化アンモニアでも分析することができる。測定するアンモニアの水分濃度は、10 ppm以下の微量水分の測定に好適に用いることができる。多重反射長光路セルにアンモニアガスを導入する際は、流量調整器を用いてアンモニアガスの流量を調整する。流量は一定で、0.1～5 L/minがよく、好ましくは0.5～3 L/minがよく、0.1 L/min未満の流量では測定結果に再現性が得られず、5 L/minより流量が多いと測定環境を汚染するので好ましくない。また、赤外光は感度を上げるために多重反射させるが、光路長としては、1 m～40 mの範囲とすることがよく、好ましくは2 m～30 mの範囲がよく、さらに好ましくは4 m～20 mの範囲とすることにより、感度が飛躍的に向上し、好ましい感度を得られる。

## 【 0 0 1 9 】

以下に図1に示す装置概略図を利用して、本発明のアンモニア中の水分濃度の測定方法および赤外測定装置について説明する。

図1に示す装置は赤外分光装置であり、水分吸収強度を測定する赤外分光器1とアンモニアガスを導入する長光路ガスセル2、液化アンモニアを気化させる気化装置3、測定試料ポンプ9を接続する連結管4、参照ガスポンプ10を接続する連結管5、配管を清浄化させるための窒素を乾燥させる水分吸着筒6、赤外分光器を清浄化させるための窒素を乾燥させる水分吸着筒7、流量計8を備えている。

## 【 0 0 2 0 】

アンモニア中の水分を測定するには連結管4に測定試料ポンプ9を、連結管5に参照ガスポンプ10を連結し、吸着筒6を通した乾燥窒素を連結管4、5に流し、流量計8で一定流量になるように、図3に示す流量調整器19を調整し、配管を30分以上乾燥させる。

次に乾燥窒素を長光路ガスセル2に導入し、窒素中の水分が1 ppm以下になるまでガスセル2内を乾燥させる。その後乾燥窒素を停止し、参照ガスポンプからアンモニアガスをガスセル2に導入する。このときの流量は窒素と同様に流量

調整器 1 9 により一定流量に調整する。参照ガスを 6 0 分以上流し、ガスセル 2 内のガスを置換した後に赤外吸収スペクトルを測定し、その結果を赤外分光器 1 のバックグラウンドとする。

#### 【 0 0 2 1 】

次に参照ガスの流通を停止し、連結管 4 に接続した測定試料ボンベ 9 からアンモニアガスあるいは液化アンモニアを流す。アンモニアガスの場合には、ガスの流量は流量調整器 1 9 により一定流量に調節し、液化アンモニアの場合には、恒温槽 1 7 を 4 0 ℃ ～ 1 5 0 ℃ に設定し、加熱された気化器 1 8 を流れる液化アンモニアが気化した後、ガスを一定流量に調節する。どちらの場合も参照ガスの測定時と同じ流量で、ガスセル中を 6 0 分以上流通させてガスセル 2 内のガスを置換した後に水分吸収強度を測定する。

#### 【 0 0 2 2 】

図 3 は、液化アンモニアの水分を測定する際に使用する気化装置 3 を示す。液化アンモニアを、恒温槽 1 7 を用いて 4 0 ～ 1 5 0 ℃ に加熱した S U S 製の気化器 1 8 ( 1 / 4 " ～ 1 / 1 6 " 径、長さ 0 . 5 m ～ 5 m ) に導入し、加熱されてガス化した後は、流量調整器 1 9 で流量調整する。ガスの流量は 0 . 1 L / m i n ～ 5 L / m i n がよい。

#### 【 0 0 2 3 】

図 4 は参照ガスをバックグラウンドにして、2 種類の水分濃度 ( 1 . 7 p p m 、 0 . 3 p p m ) の液化アンモニアを気化装置 3 を用いて気化させ、1 0 m の光路長のガスセルに 2 L / m i n の流速でアンモニアガスを導入して分析した結果である。この結果から、特に測定波数に  $3801 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3807 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3816 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3821 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3837 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  または  $3854 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  を用いるとよいことが分かる。

#### 【 0 0 2 4 】

次に、水分含有量が低減されたアンモニアの製造方法について説明する。

本発明の水分含有量が低減されたアンモニアの製造方法は、粗アンモニアを精製する工程と、前記の測定方法を用いて水分濃度を測定する工程を含むことを特徴とし、本発明の水分含有量が低減されたアンモニアの製造方法を用いて製造することができるアンモニアの水分含有量は 1 p p m 以下であり、好ましくは 0 .

1 p p m 以下である。

【 0 0 2 5 】

精製工程に供される粗アンモニアとしては公知の工業的製法で製造されるものを用いることができ、その水分含有量に特に制限はないが、100～1000 p p m であることが好ましい。また、アンモニアの精製工程に用いる方法としては、例えば蒸留を用いることができ、蒸留方法としては、水分含有量を低減することができれば、単蒸留、精密蒸留のいずれの方法でもよく、また回分法、連続法のいずれの方法も用いることができる。

【 0 0 2 6 】

さらに、アンモニアの精製工程に用いる方法として、粗アンモニアを、ジルコニウム、バリウム、カルシウムなどの金属またはそれらの金属酸化物、鉄とマンガンとの合金、ゼオライトなどの精製剤と接触させる方法を用いることができる。これらの精製剤は1種を単独で用いてもよいが、2種以上を任意の割合で混合して使用してもよく、アンモニア中の水分を反応除去または吸着除去することによりアンモニアを精製することができる。精製剤と接触させる方法はアンモニアを気相で接触させる方法が好ましく、回分法、連続法などを用いて精製することができるが、水分含有量を低減することができればいずれの方法を用いてもよい。

【 0 0 2 7 】

次に本発明の半導体窒化膜について説明する。

前述したように、本発明の製造方法を用いれば、水分含有量が低減されたアンモニアを製造することができ、水分含有量が1 p p m 以下であるアンモニアを用いることにより半導体窒化膜を製造することができる。すなわち、化学的気相成長法（CVD法）により窒化膜を製造するための窒素源の原材料ガスとして水分含有量が低減されたアンモニアを使用することができる。その際、アンモニアガスと反応して窒化膜を形成させる原料ガスとしては、シリコン、チタン、アルミニウム、タンタル、タングステン等の化合物を使用することができる。

【 0 0 2 8 】

窒化膜の代表的な製造方法としては高温熱CVD法、プラズマCVD法、光C

VD法が挙げられ、窒化膜の利用目的によって製造方法を選択することができる。例えば、高温熱CVD法により該アンモニアガスとシリコンの水素化物あるいはハロゲン化物のガスとの反応により、シリコン窒化膜を製造することができる。これらの窒化膜を形成する際に、低水分のアンモニアを使用することにより、 $\text{Si-H}$ 及び $\text{N-H}$ の形で $\text{Si}$ 及び $\text{N}$ に結合した $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ の形態を低減することができ、半導体の性能を向上させることができる。

## 【0029】

また、上記の水分含有量が低減されたアンモニアを用いて、以下の例に示すようにIII-V族化合物半導体を製造することができる。

まず、サファイア基板を反応室内に収容して支持部に支持させ、反応室を真空排気した後、ヒーターを用いてサファイア基板を好ましくは $400^\circ\text{C}$ に加熱する。次いで、容器内に収容したトリメチルガリウムなどの有機ガリウム、トリメチルアルミニウムなどの有機アルミニウムをそれぞれ導入管を通して $\text{H}_2$ ガスとともに反応室内に導入する。同時に、充填容器から供給されたアンモニアガスを、導入管を通して反応室内に導入し、これら有機ガリウムガス、有機アルミニウムガス、アンモニアガスを原料として $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ からなるバッファ層をサファイア基板の表面に形成する。

## 【0030】

次いで、基板の温度をおよそ $1150^\circ\text{C}$ に昇温し、上記有機ガリウム、有機アルミニウム、アンモニアガスとともに供給されたシランなどの $\text{Si}$ 化合物を導管を通して反応室内に供給し、バッファ層上に $n$ 型クラッド層を形成する。次いで、上記有機ガリウム、有機アルミニウム、アンモニアガスとともに、容器から供給されたジメチル亜鉛などの $\text{Zn}$ 化合物を導管を通して反応室内に供給して、 $n$ 型クラッド層の上に活性層を形成する。さらに、上記有機ガリウム、有機アルミニウム、アンモニアガスとともに、容器から供給されたビスシクロペンタジエニルマグネシウムなどの $\text{Mg}$ 化合物を導管を通して反応室内に供給して、活性層上に $p$ 型クラッド層を形成する。その後、上記のようにして作成されたエピタキシャルウェーハを反応室から取り出して、上記 $n$ 型および $p$ 型クラッド層上に電極を設けて $\text{GaN}$ 系化合物半導体素子を得る。



## 【 0 0 3 1 】

上記の実施形態の1つとして例示した製造方法によれば、得られるGaN系化合物半導体素子は、輝度等の発光特性に優れたものとなる。このため、製造歩留まりの向上をはかることが可能となる。上記の製造例によって作製されたGaN系化合物半導体素子が発光特性に優れたものとなるのは、上記アンモニアの水分含有量を1ppm以下、好ましくは0.1ppm以下に低減することにより、このアンモニアを原料として形成されるn型およびp型クラッド層、活性層に混入する酸素量を低く抑えることができ、これらのGaN系化合物半導体からなる層の結晶性が劣化するのを防ぐことができるためであると考えられる。

## 【 0 0 3 2 】

尚、上記の実施形態では上記アンモニアを原料として $Al_xGa_{1-x}N$ を主成分とする、n型およびp型クラッド層、活性層を形成する方法を例示したが、本発明はこれに限らず、上記アンモニアを、III族元素としてGa、In、Al、B、V族元素としてN、As、Pを含む、例えばGaN、InGa<sub>N</sub>、BGaN、AlGa<sub>N</sub>、InGaAlN、Ga<sub>N</sub>As、Ga<sub>N</sub>AsP、InGa<sub>N</sub>AsなどのIII-V族化合物からなる層を基板上に形成するIII-V族化合物半導体の製造に用いることができる。

## 【 0 0 3 3 】

## 【実施例】

以下、実施例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## (実施例)

水分含有量が300ppmの粗アンモニアを、下記の条件で連続蒸留精製した。得られた液化アンモニアの液相の水分含有量を赤外分光法を用いて下記の条件で測定したところ、0.1ppmであった。

## (1) 蒸留条件

粗アンモニア導入量	21kg/hr
高沸点成分缶出液量	3kg/hr
精製アンモニア留出量	18kg/hr
還流比	2

蒸留塔内圧力 0.64MPa

(2) 水分測定条件

測定装置 NICOLET社製 M A G N A IR560 SPECTROMETRE

測定波数  $3801\text{cm}^{-1}$ 、 $3807\text{cm}^{-1}$ 、 $3816\text{cm}^{-1}$ 、 $3821\text{cm}^{-1}$ 、 $3854\text{cm}^{-1}$

アンモニアガス流量 2L/min

光路長 10m

気化温度 80℃

参照ガス 精製アンモニア留出液の気相部

参照ガス流量 2L/min

【0034】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のアンモニア中の水分を測定する方法および装置によれば、波数を $4000\text{cm}^{-1}$ ～ $3500\text{cm}^{-1}$ 、 $3100\text{cm}^{-1}$ ～ $2600\text{cm}^{-1}$ または $2400\text{cm}^{-1}$ ～ $1900\text{cm}^{-1}$ の範囲にある1種以上の波数を用いることにより、アンモニアガスは勿論、液化アンモニアであっても温度制御して気化させることにより、10ppm以下の低濃度領域の水分分析を簡便に行うことができる。また、アンモニア中の水分除去の評価や水分濃度がデバイス特性に与える影響を評価することが可能となり、製造工程での生産性の向上が期待できる。また、本発明の製造方法により得られる水分含有量が低減されたアンモニアを用いれば半導体の性能を向上させることができ、また、発光特性に優れた化合物半導体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のアンモニア中の水分濃度を測定する赤外分光装置である。

【図2】 図1に示す長光路ガスセルの断面図である。

【図3】 図1に示す気化装置である。

【図4】 本発明の方法により測定したアンモニア中の水分の赤外吸収スペクトルである。

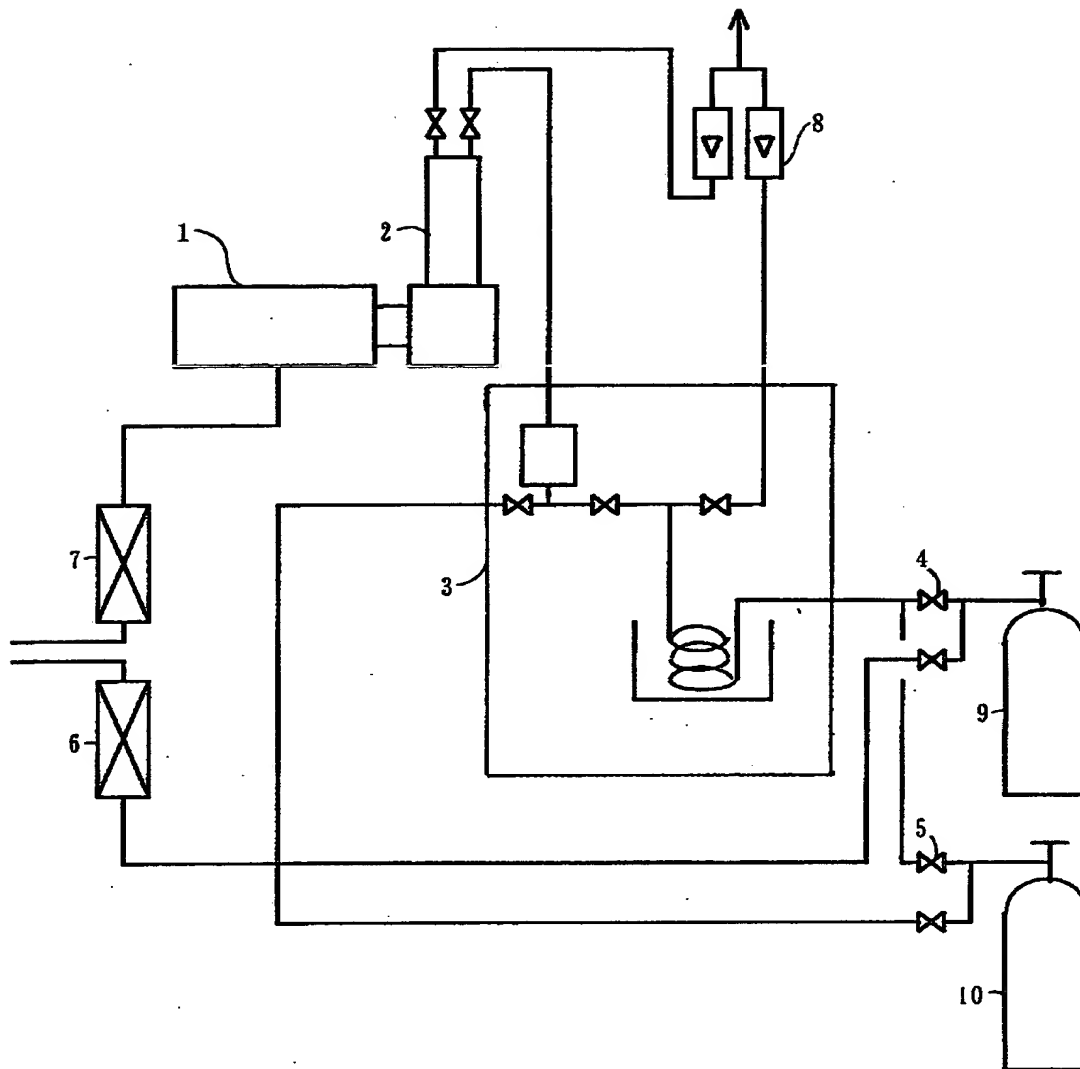
【符号の説明】

1 赤外分光器

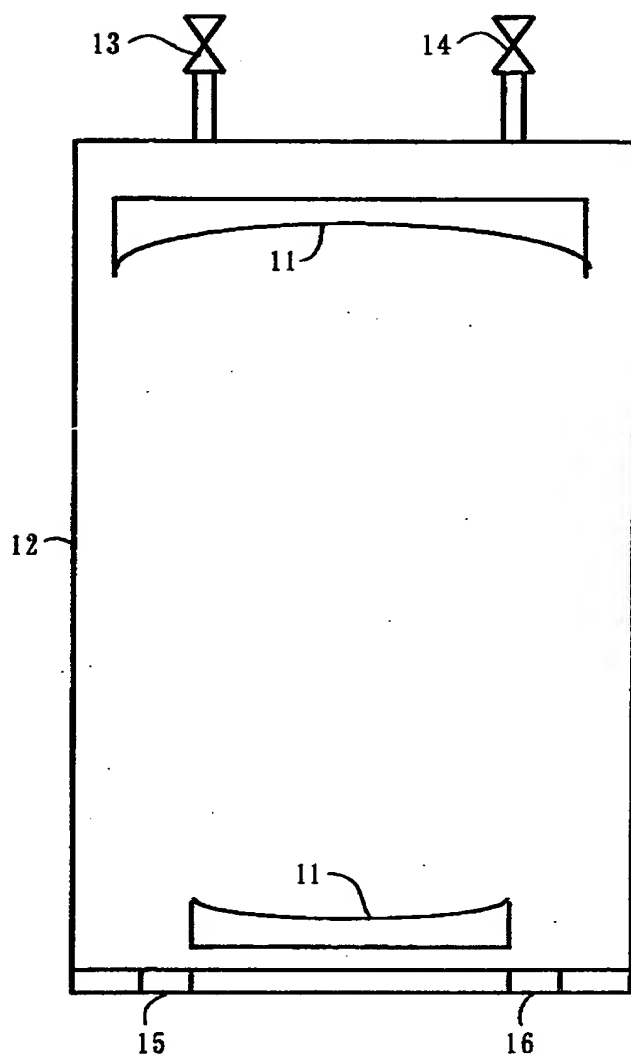
- 2 長光路ガスセル
- 3 気化装置
- 4, 5 連結管
- 6 配管パージガス乾燥器
- 7 赤外分光器パージガス乾燥器
- 8 流量表示器
- 9 測定試料ボンベ
- 1 0 参照ガスボンベ
- 1 1 赤外光反射ミラー
- 1 2 鋭筒
- 1 3 ガス導入口バルブ
- 1 4 ガス排気口バルブ
- 1 5 赤外光入口窓
- 1 6 赤外光出口窓
- 1 7 恒温槽
- 1 8 気化器
- 1 9 流量調整器

【書類名】 図面

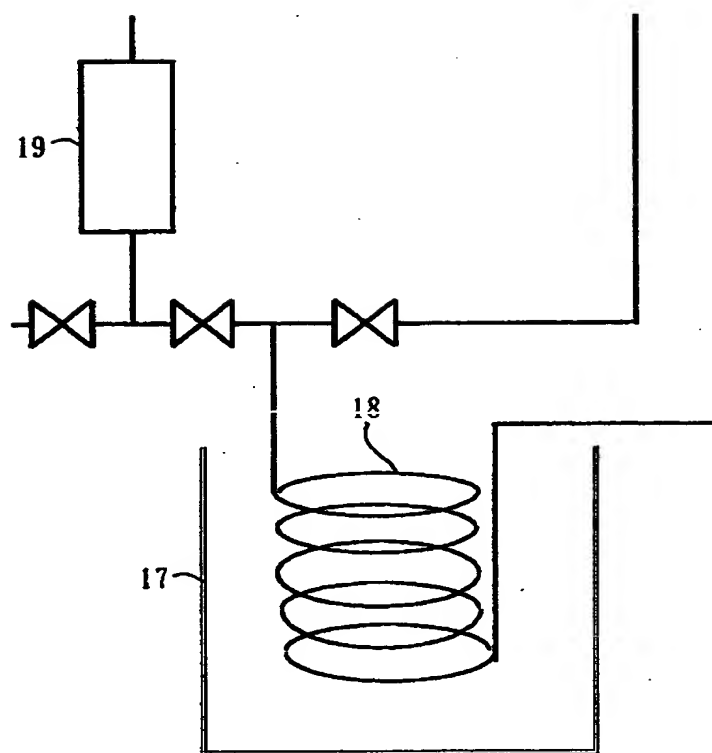
【図 1】



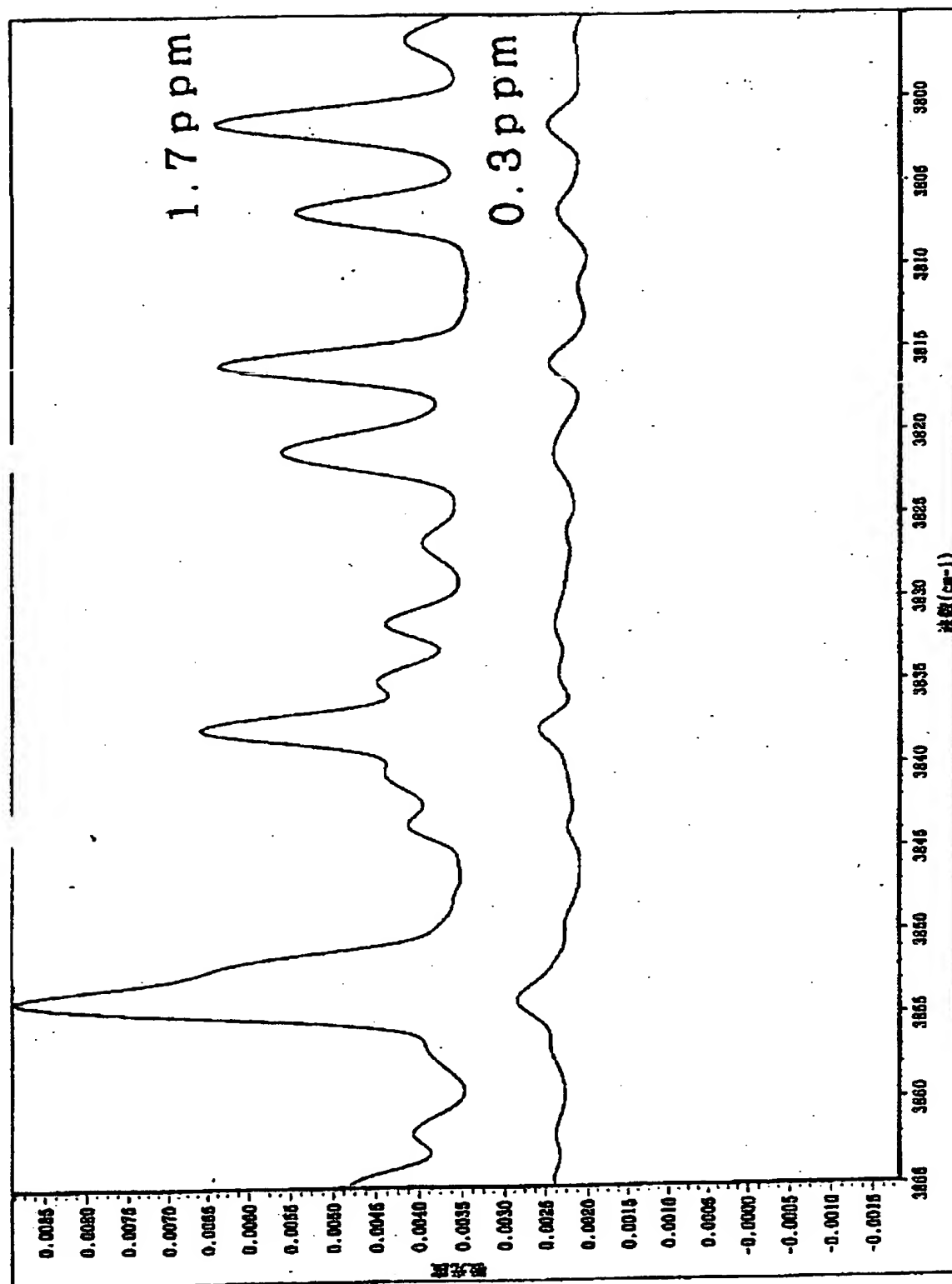
【図 2】



【図 3】



【图4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アンモニア中の水分を測定する場合に、アンモニアガスはもとより液化アンモニアであっても、低濃度の水分を測定することが可能な測定方法および測定装置を提供する。

【解決手段】  $4000\text{cm}^{-1}\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 、 $3100\text{cm}^{-1}\sim 2600\text{cm}^{-1}$ または $2400\text{cm}^{-1}\sim 1900\text{cm}^{-1}$ の範囲にある1種以上の測定波数を用い、アンモニアガスの一定流量を長光路ガスセルに導入し、多重反射させることにより水分の赤外吸収強度を測定する。

【選択図】 なし





特 2 0 0 0 - 3 4 6 0 4 4

## 認定 - 付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 3 4 6 0 4 4
受付番号	5 0 0 0 1 4 6 5 2 8 2
書類名	特許願
担当官	大畑 智昭 7 3 9 2
作成日	平成 1 2 年 1 1 月 2 0 日

### < 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年11月14日
【特許出願人】	
【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100094237
【住所又は居所】	東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株 式会社内
【氏名又は名称】	矢口 平

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都港区芝大門1丁目13番9号  
氏 名 昭和電工株式会社